

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-82506  
(P2000-82506A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平10-254244  
(22) 出願日 平成10年9月8日 (1998.9.8)

(71) 出願人 000005496  
富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号  
(72) 発明者 今井 彰  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内  
(72) 発明者 佐藤 克洋  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内  
(74) 代理人 100079049  
弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法

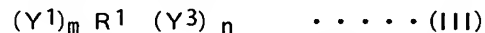
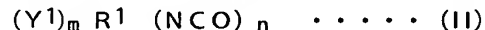
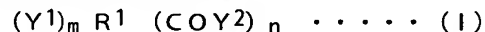
(57) 【要約】

【課題】 光電変換効率、安定性、耐久性等に優れた光半導体電極の提供。

【解決手段】 半導体の基材上に、該基材と反応する式 (I) :  $(Y^1)_m R^1 (COY^2)_n$ 、式 (II) :  $(Y^1)_m R^1 (NCO)_n$  及び式 (III) :  $(Y^1)_m R^1 (Y^3)_n$  のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜と、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る色素化合物の少なくとも1種による色素膜とをこの順に有してなることを特徴とする光半導体電極である。但し、 $Y^1$  は、ハロゲン原子、 $-OR^2$ 、 $-OCO R^2$  等を表す。 $Y^2$  は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-OR^2$  等を表す。 $Y^3$  は、 $-OH$ 、 $-NH_2$  又は  $-NHR^2$  を表す。 $Y^4$  は、ハロゲン原子を表す。 $R^1$  は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $R^2$  は、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。 $m$  及び  $n$  は1~3の整数を表す。

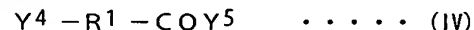
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体の基材上に、該基材と反応する下記式(I)、(II)及び(III)のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜と、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る色素化合物の少なくとも1種による色素膜とをこの順に有してなることを特徴とする光半導体電極。



但し、前記式(I)、(II)及び(III)中、 $Y^1$ は、ハロゲン原子、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 、 $-COY^4$ 、 $-COOR^2$ 又は $-(CO)_2O$ を表す。 $Y^2$ は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 又は $(-O-)^{1/2}$ を表す。 $Y^3$ は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 又は $-NHR^2$ を表す。 $Y^4$ は、ハロゲン原子を表す。 $R^1$ は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。 $R^2$ は、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。 $m$ 及び $n$ は、1~3の整数を表す。

【請求項2】 式(I)、(II)及び(III)のいずれかで表される化合物が、下記式(IV)及び(V)のいずれかで表される化合物である請求項1に記載の光半導体電極。



但し、前記式(IV)中、 $Y^4$ 及び $Y^5$ は、ハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 $R^1$ は、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。

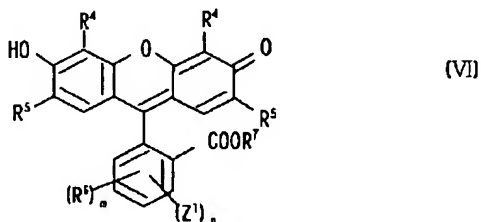


但し、前記式(V)中、 $Y^4$ は、ハロゲン原子を表す。 $R^1$ は、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。

【請求項3】 色素化合物が、下記式(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)及び(XIII)のいずれかで表される請求項1又は2に記載の光半導体電極。

式(VI)

【化1】

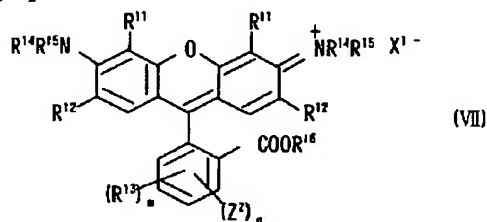


前記式(VI)中、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されてい

てもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 $R^7$ は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 $Z^1$ は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 $R^8$ は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。 $m$ は、1、2、3又は4を表す。 $n$ は、0、1又は2を表す。

式(VII)

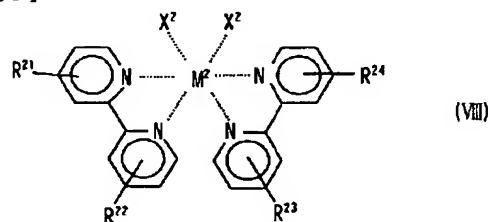
【化2】



前記式(VII)中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 $R^{16}$ は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 $Z^2$ は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 $R^{17}$ は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。 $X^{1-}$ は、対イオンを表す。 $m$ は、1又は2を表す。 $n$ は、0、1又は2を表す。但し、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ が総て水素原子以外の基であるとき、 $Z^2$ は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{16}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表し、 $n$ は、1又は2を表す。

式(VIII)

【化3】

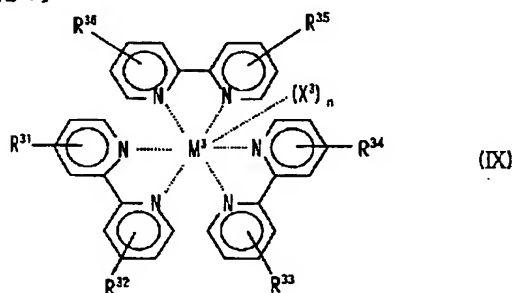


前記式(VIII)中、 $M^2$ は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $X^2$ は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 $R^{21}$ ~ $R^{24}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{21}$ ~ $R^{24}$ の少なくとも一つは、 $-COO$

H、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{25}$ 、又はピリジル基から選択される1つを表す。 $\text{R}^{25}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の基、脂肪族炭化水素、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(IX)

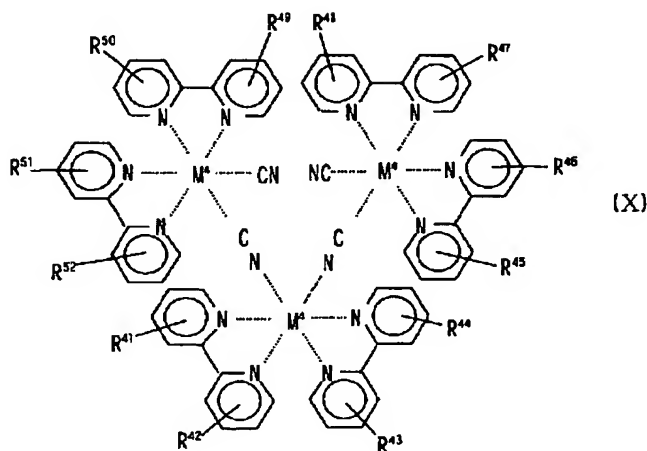
【化4】



前記式(IX)中、 $\text{M}^3$ は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $\text{X}^3$ は、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_4$ 、 $-\text{ClO}_4$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 又は $-\text{SCN}$ を表す。 $n$ は、0、1又は2を表す。 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{36}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{37}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{36}$ の少なくとも一つは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{37}$ 、又はピリジル基から選択される1つを表す。 $\text{R}^{37}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(X)

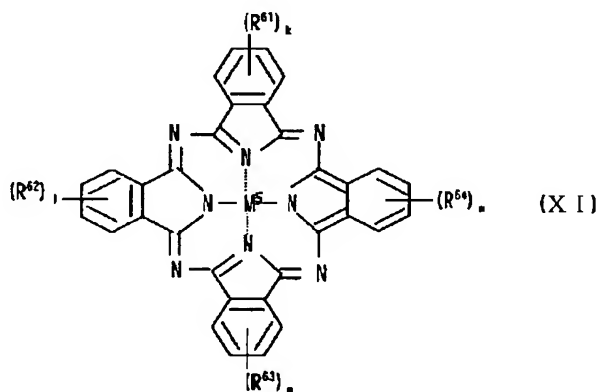
【化5】



前記式(X)中、 $\text{M}^4$ は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{51}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{52}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{51}$ の少なくとも一つは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{52}$ 又はピリジル基から選択される1つを表す。 $\text{R}^{52}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(XI)

【化6】

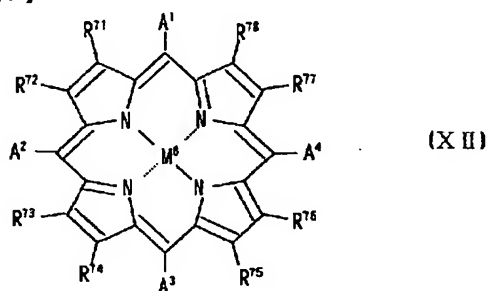


前記式(XI)中、 $\text{M}^5$ は、 $\text{H}_2$ 、Mg、TiO、VO、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaOH、GaCl、InCl、又は、SnOを表す。 $\text{R}^{61} \sim \text{R}^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{65}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $\text{R}^{61} \sim \text{R}^{64}$ の少なくとも一つは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 又は $-\text{NH}$

R<sup>65</sup>から選択される1つを表す。R<sup>65</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。k、l、m及びnは、1又は2を表す。

式(XII)

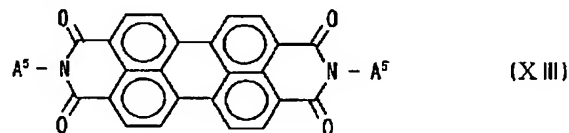
【化7】



前記式(XII)中、M<sup>6</sup>は、H<sub>2</sub>、Mg、Zn、Ni、Co、Cu又はPdを表す。R<sup>71</sup>～R<sup>78</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、かつこれらの少なくとも一つは、-NH<sub>2</sub>-NHR<sup>79</sup>、-OH又は-COOHで置換されたフェニル基、又はピリジル基を表す。R<sup>79</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(XIII)

【化8】



前記式(XIII)中、A<sup>5</sup>は、-NH<sub>2</sub>-NHR<sup>81</sup>、-OH、-COOH若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基若しくは脂肪族炭化水素基、又はピリジル基を表す。R<sup>81</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【請求項4】 半導体が、酸化チタンである請求項1から3のいずれかに記載の光半導体電極。

【請求項5】 電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の一方が請求項1から4のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項6】 互に通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液中に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法において、前記光を照射する電極が請求項1から4のいずれかに記載の光半導体電極であること

を特徴とする光電変換方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、低コストで実施し得る光半導体電極、並びに、それを用いた光電変換装置及び光電変換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光の利用が注目されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する光電変換装置としては、シリコンやガリウム-ヒ素などの無機半導体上にp-n接合を形成した乾式太陽電池が広く知られており、遠隔地用あるいは携帯用電子機器の電源などとして既に実用化されている。しかし、前記乾式太陽電池の場合、その製造に要するエネルギー及びコストが極めて高いため、汎用することが難しいという問題がある。

【0003】一方、光エネルギーを電気エネルギーに変換する別の光電変換装置としては、半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が知られている。前記湿式太陽電池において用いられる酸化チタン、酸化錫等の半導体は、前記乾式太陽電池において用いられるシリコン、ガリウム-ヒ素等と比較して、はるかに低いエネルギー及びコストで製造が可能であり、特に酸化チタンは光電変換特性と安定性との両面において優れていることから、将来のエネルギー変換材料として期待されている。しかし、酸化チタン等の安定な半導体は、バンドギャップが3eV以上と広いため、太陽光の約4%である紫外光しか利用できず、変換効率が十分に高いとは言えない。

【0004】そこで、該光半導体の表面に、増感色素として、シアニン色素やキサンテン系色素等の有機色素や、トリス(2, 2'-ビピリジル)ルテニウム(II)錯体等の有機金属錯体を吸着させて分光増感させることが試みられており、変換効率の向上に有効な方法であることが知られている(T. Osa, M. Fujihira, Nature, 264, 349 (1976)、Brian O'Regan, Michael Gratzel, Nature, 353, 736 (1991)、特開平1-220380号公報等)。

【0005】しかしながら、これらの色素化合物を光半導体の表面に物理的に吸着させる方法の場合、吸着された色素が脱離し易いため、安定性、耐久性の面で不十分であるという問題がある。この問題を解決する方法として、γ-アミノプロピルトリエトキシシランや塩化シアヌルなどの化合物を介して、色素化合物を光半導体の表面に固定させる方法が提案されている(T. Osa, M. Fujihira, Nature, 264, 349 (1976)、特開平5-124964号公報等)。

ところが、この方法の場合、固定化できる色素化合物の量が十分でなく、光電変換特性が必ずしも良好でない等の問題がある。また、シアニン色素やキサンテン系色素などの有機色素等は、安定性、耐久性等の点で十分でなく、一方、有機ルテニウム錯体などの有機金属錯体は、変換効率、安定性等の面では優れているものの、高価であるという問題がある。したがって、高変換効率・高耐久性で、かつ安価な光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法は、未だ提供されていないのが現状である。

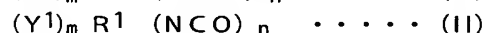
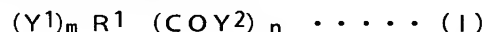
#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、低コストで実施し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

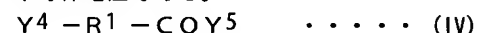
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 半導体の基材上に、該基材と反応する下記式 (I)、(II) 及び (III) のいずれかで表される化合物の少なくとも 1 種による化学吸着膜と、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る色素化合物の少なくとも 1 種による色素膜とをこの順に有してなることを特徴とする光半導体電極である。



但し、前記式 (I)、(II) 及び (III) 中、 $Y^1$  は、ハロゲン原子、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 、 $-COY^4$ 、 $-COOR^2$  又は  $-(CO)_2O$  を表す。 $Y^2$  は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$  又は  $(-O-)^{1/2}$  を表す。 $Y^3$  は、 $-OH$ 、 $-NH_2$  又は  $-NHR^2$  を表す。 $Y^4$  は、ハロゲン原子を表す。 $R^1$  は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $R^2$  は、炭素数 1~20 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $m$  及び  $n$  は、1~3 の整数を表す。

【0008】<2> 式 (I)、(II) 及び (III) のいずれかで表される化合物が、下記式 (IV) 及び (V) のいずれかで表される化合物である前記<1>に記載の光半導体電極である。



但し、前記式 (IV) 中、 $Y^4$  及び  $Y^5$  は、ハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 $R^1$  は、飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。



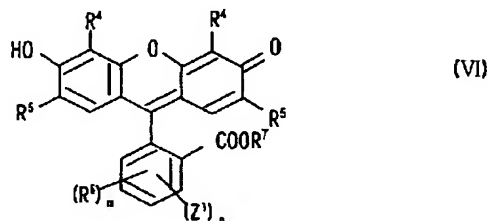
但し、前記式 (V) 中、 $Y^4$  は、ハロゲン原子を表す。

$R^1$  は、飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。

【0009】<3> 色素化合物が、下記式 (VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII) 及び (XIII) のいずれかで表される前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

#### 【0010】式 (VI)

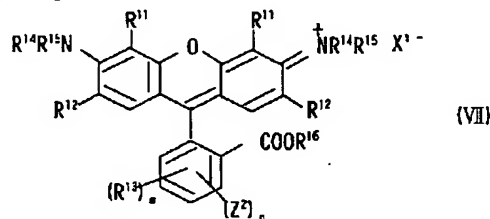
#### 【化9】



前記式 (VI) 中、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 $R^7$  は、水素原子又は炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基を表す。 $Z^1$  は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、 $-OH$  又は  $-COOH$  を表す。 $R^8$  は、置換されていてもよい炭素数 1~4 の脂肪族炭化水素基を表す。 $m$  は、1、2、3 又は 4 を表す。 $n$  は、0、1 又は 2 を表す。

#### 式 (VII)

#### 【化10】

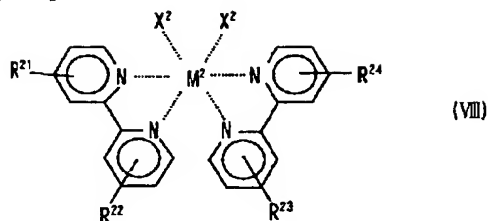


前記式 (VII) 中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 $R^{14}$  及び  $R^{15}$  は、水素原子、置換されていてもよい炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 $R^{16}$  は、水素原子又は炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基を表す。 $Z^2$  は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、 $-OH$  又は  $-COOH$  を表す。 $R^{17}$  は、置換されていてもよい炭素数 1~4 の脂肪族炭化水素基を表す。 $X^{1-}$  は、対イオンを表す。 $m$  は、1 又は 2 を表す。 $n$  は、0、1 又は 2 を表す。但し、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  が総て水素原子以外の基であるとき、 $Z^2$  は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{16}$ 、 $-OH$  又は  $-COOH$

を表し、 $n$ は、1又は2を表す。

式(VIII)

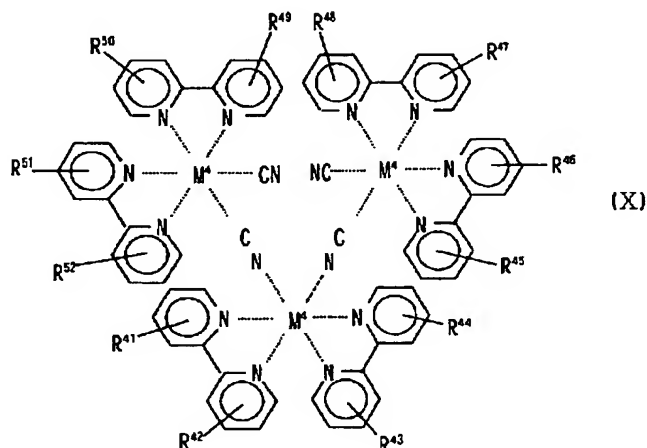
【化11】



前記式(VIII)中、 $M^2$ は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $X^2$ は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 又はピリジル基から選択される1つを表す。 $R^{25}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の基、脂肪族炭化水素、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(IX)

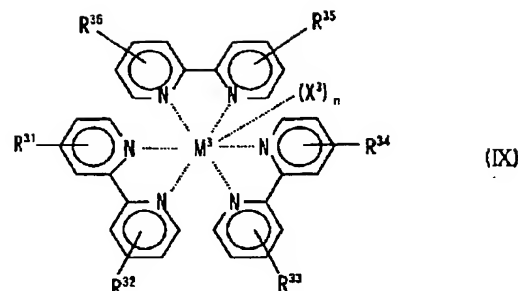
【化12】



前記式(X)中、 $M^4$ は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $R^{41} \sim R^{51}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{52}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{41} \sim R^{51}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{52}$ 又はピリジル基から選択される1つを表す。 $R^{52}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(XI)

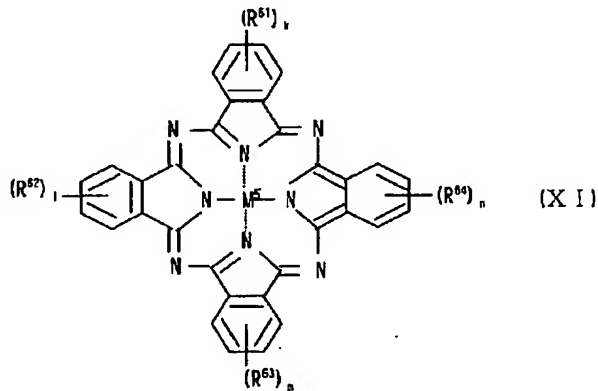
【化14】



前記式(IX)中、 $M^3$ は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $X^3$ は、ハロゲン原子、 $-SO_4$ 、 $-ClO_4$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 $n$ は、0、1又は2を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{37}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{31} \sim R^{36}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{37}$ 又はピリジル基から選択される1つを表す。 $R^{37}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(X)

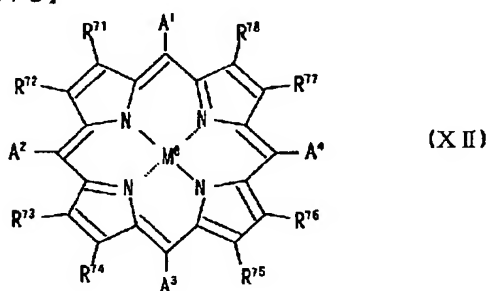
【化13】



前記式 (XI) 中、 $M^5$  は、 $H_2$ 、 $Mg$ 、 $TiO$ 、 $VO$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $GaOH$ 、 $GaCl$ 、 $InCl$ 、又は、 $SnO$ を表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{65}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{61} \sim R^{64}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$  又は  $-NHR^{65}$  から選択される1つを表す。 $R^{65}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は、1又は2を表す。

式 (XII)

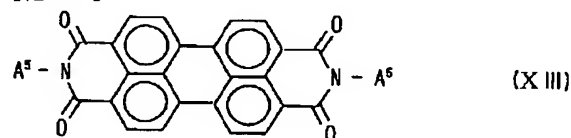
【化15】



前記式 (XII) 中、 $M^6$  は、 $H_2$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$  又は  $Pd$  を表す。 $R^{71} \sim R^{78}$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 $A^1 \sim A^4$ は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、かつこれらの少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{79}$ 、 $-OH$  又は  $-COOH$  で置換されたフェニル基、又はピリジル基を表す。 $R^{79}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式 (XIII)

【化16】



前記式 (XIII) 中、 $A^5$  は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$  若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基若しくは脂肪族炭化水素基、又はピリジル基を表す。 $R^{81}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0011】<4> 半導体が、酸化チタンである前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極である。

【0012】<5> 電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の一方が前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置である。

【0013】<6> 互に通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液中に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法において、前記光を照射する電極が前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法である。

【0014】

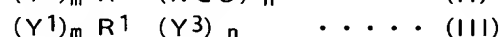
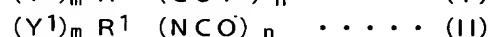
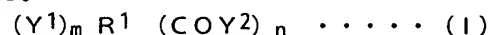
【発明の実施の形態】（光半導体電極）本発明の光半導体電極は、半導体の基材上に、該基材と反応する下記式 (I)、(II) 及び (III) のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜と、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る色素化合物の少なくとも1種による色素膜とをこの順に有してなる。

【0015】—半導体の基材—

前記半導体としては、例えば、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウム、シリコン、ガリウムヒ素、インジウムリン、硫化カドミウム、窒化ガリウム、セレン化カドミウム、ガリウムリン、カドミウムテルル、酸化銅、シリコンカーバイド、窒化シリコン、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、特に光電変換特性、化学的安定性、製造容易性等の理由から、酸化チタンが好ましい。

【0016】前記半導体の基材の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、半導体のみからなる基材であってもよいし、ITOガラス、ネサガラス等による透明電極や白金、銅、黒鉛等による板状又はメッシュ状電極などの公知の電極上に半導体の被覆膜を形成してなる基材であってもよい。後者の基材の場合、該被覆膜は前記公知の電極上の全面に設けられていてもよいし、一部に設けられていてもよい。

【0017】—式 (I)、(II) 及び (III) のいずれかで表される化合物—これらの化合物は、下記式で表される。



但し、前記式 (I)、(II) 及び (III) 中、 $Y^1$  は、ハロゲン原子、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 、 $-COY^4$ 、 $-COOR^2$  又は  $-(CO)_2O$ 、を表す。 $Y^2$  は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$  又は  $(-O-)^{1/2}$  を表す。 $Y^3$  は、 $-OH$ 、 $-NH_2$  又は  $-NHR^2$  を表す。

Y<sup>4</sup> は、ハロゲン原子を表す。R<sup>1</sup> は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。R<sup>2</sup> は、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。m及びnは、1～3の整数を表す。

【0018】前記式(I)で表される化合物の具体例としては、以下の化合物(I-1～I-49)が、前記式(II)表される化合物の具体例としては、以下の化合物(II-1～II-5)が、前記(III)で表される化合物の具体例としては、以下の化合物(III-1～III-12)が、それぞれ好適に挙げられる。

【0019】クロロ酢酸[CICH<sub>2</sub>COOH]・・・(I-1)、クロロアセチルクロリド[CICH<sub>2</sub>COCl]・・・(I-2)、クロロ酢酸メチル[CICH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>]・・・(I-3)、クロロ酢酸エチル[CICH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]・・・(I-4)、3-クロロプロピオン酸[CICH<sub>2</sub>COOH]・・・(I-5)、3-クロロプロピオニルクロリド[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COCl]・・・(I-6)、3-クロロプロピオン酸メチル[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>]・・・(I-7)、2-クロロプロピオン酸エチル[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]・・・(I-8)、4-クロロ酪酸[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH]・・・(I-9)、4-クロロブチルクロリド[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COCl]・・・(I-10)、4-クロロ酪酸メチル[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>]・・・(I-11)、

【0020】4-クロロ酢酸エチル[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]・・・(I-12)、8-クロロオクタノイルクロリド[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COCl]・・・(I-13)、8-クロロオクタン酸メチル[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COCH<sub>3</sub>]・・・(I-14)、8-クロロオクタン酸エチル[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]・・・(I-15)、ブromo酢酸[BrCH<sub>2</sub>COOH]・・・(I-16)、ブromoアセチルクロリド[BrCH<sub>2</sub>COCl]・・・(I-17)、ブromo酢酸メチル[BrCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>]・・・(I-18)、ブromo酢酸エチル[BrCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]・・・(I-19)、3-ブromoプロピオン酸[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH]・・・(I-20)、3-ブromoプロピオニルクロリド[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COCl]・・・(I-21)、

【0021】3-ブromoプロピオン酸メチル[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>]・・・(I-22)、3-ブromoプロピオン酸エチル[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]・・・(I-23)、4-ブromo酪酸[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH]・・・(I-24)、4-ブromoブチルクロリド[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COCl]・・・(I-25)、4-ブromo酪酸メチル[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>]・・・(I-26)、4-ブromo酪酸エチル[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]・・・(I-27)、8-ブromoオクタン酸[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH]・・・(I-28)、

8-ブromoオクタノイルクロリド[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COCl]・・・(I-29)、8-ブromoオクタン酸メチル[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOCH<sub>3</sub>]・・・(I-30)、8-ブromoオクタン酸エチル[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]・・・(I-31)、ヨード酢酸[ICH<sub>2</sub>COOH]・・・(I-32)、

【0022】4-クロロ安息香酸[4-ClPhCOOH]・・・(I-33)、4-クロロベンゾイルクロリド[4-ClPhCOCl]・・・(I-34)、4-クロロ安息香酸メチル[4-ClPhCOOCH<sub>3</sub>]・・・(I-35)、3-ブromo安息香酸[3-BrPhCOOH]・・・(I-36)、3-ブromoベンゾイルクロリド[3-BrPhCOCl]・・・(I-37)、3-ブromo安息香酸メチル[3-BrPhCOOCH<sub>3</sub>]・・・(I-38)、4-ブromo安息香酸[4-BrPhCOOH]・・・(I-39)、4-ブromoベンゾイルクロリド[4-BrPhCOCl]・・・(I-40)、4-ブromo安息香酸メチル[4-BrPhCOOCH<sub>3</sub>]・・・(I-41)、3-ヨード安息香酸[3-IPhCOOH]・・・(I-42)、

【0023】4-ヨード安息香酸[4-IPhCOOH]、4-ヨード安息香酸メチル[4-IPhCOOCH<sub>3</sub>]・・・(I-44)、4-(クロロメチル)安息香酸メチル[4-(ClCH<sub>2</sub>)PhCOOCH<sub>3</sub>]・・・(I-45)、4-(クロロメチル)ベンゾイルクロリド[4-(ClCH<sub>2</sub>)PhCOCl]・・・(I-46)、4-(クロロメチル)安息香酸メチル[4-(ClCH<sub>2</sub>)PhCOOCH<sub>3</sub>]・・・(I-47)、4-(ブromoメチル)ベンゾイルクロリド[4-(BrCH<sub>2</sub>)PhCOCl]・・・(I-48)、4-(ブromoメチル)安息香酸メチル[4-(BrCH<sub>2</sub>)PhCOOCH<sub>3</sub>]・・・(I-49)、イソシアン酸2-クロロエチル[ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCO]・・・(II-1)、イソシアン酸3-クロロフェニル[3-ClPhNCO]・・・(II-2)、

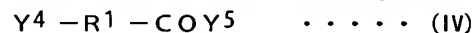
【0024】イソシアン酸4-クロロフェニル[4-ClPhNCO]・・・(II-3)、イソシアン酸3-ブromoフェニル[3-BrPhNCO]・・・(II-4)、イソシアン酸4-ブromoフェニル[4-BrPhNCO]・・・(II-5)、4-クロロ-1-ブタノール[Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH]・・・(III-1)、2-ブromoエタノール[BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]・・・(III-2)、11-ブromo-1-ウンデカノール[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>OH]・・・(III-3)、12-ブromo-1-ドデカノール[Br(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>OH]・・・(III-4)、4-クロロベンジルアルコール[4-ClPhCH<sub>2</sub>OH]・・・(III-5)、4-クロロフェニルアルコール[4-ClPhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]・・・(III-6)、4-ブromoフェニルアルコール[4-BrPhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]・・・(III-7)、



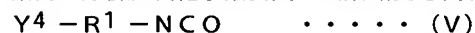
【0025】3-クロロアニリン [3-ClPhNH<sub>2</sub>]・・・(III-8)、4-クロロアニリン [4-ClPhNH<sub>2</sub>]・・・(III-9)、3-ブロモアニリン [3-BrPhNH<sub>2</sub>]・・・(III-10)、4-ブロモアニリン [4-BrPhNH<sub>2</sub>]・・・(III-11)、4-クロロベンジルアミン [4-ClPhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]・・・(III-12)、などが挙げられる。なお、これらの式中、

「Ph」はフェニル基を表す。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0026】これらの中でも、反応性、形成される化学吸着膜の安定性、機械的強度等の点で、下記式(IV)で表されるカルボン酸塩化物類、又は、下記式(V)で表されるイソシアン酸エステル類が好ましい。



但し、前記式(IV)中、Y<sup>4</sup>及びY<sup>5</sup>は、ハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。R<sup>1</sup>は、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。



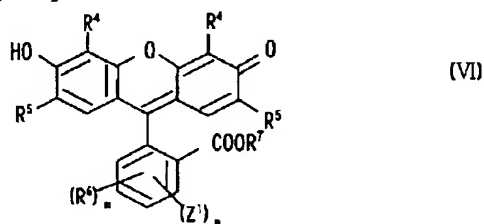
但し、前記式(V)中、Y<sup>4</sup>は、ハロゲン原子を表す。R<sup>1</sup>は、飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。

【0027】一色素化合物

前記色素化合物としては、前記式(I)、(II)及び(III)のいずれかで表される化合物と反応して共有結合を形成し得るものであればよく、下記式(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)及び(XIII)のいずれかで表される化合物が挙げられる。

【0028】式(VI)

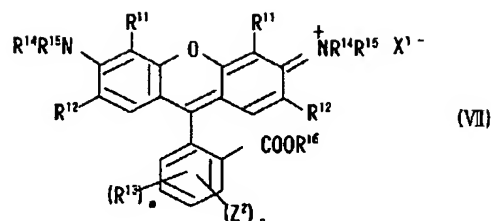
【化17】



【0029】前記式(VI)中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、-NO<sub>2</sub>、-OH、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。R<sup>7</sup>は、水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。Z<sup>1</sup>は、水素原子、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>8</sup>、-OH又は-COOHを表す。R<sup>8</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表す。mは、1、2、3又は4を表す。nは、0、1又は2を表す。

【0030】式(VII)

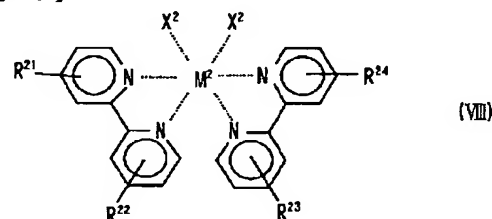
【化18】



【0031】前記式(VII)中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、-NO<sub>2</sub>、-OH、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。R<sup>16</sup>は、水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。Z<sup>2</sup>は、水素原子、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>17</sup>、-OH又は-COOHを表す。R<sup>17</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表す。X<sup>1-</sup>は、対イオンを表す。mは、1又は2を表す。nは、0、1又は2を表す。但し、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>が総て水素原子以外の基であるとき、Z<sup>2</sup>は、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>16</sup>、-OH又は-COOHを表し、nは、1又は2を表す。

【0032】式(VIII)

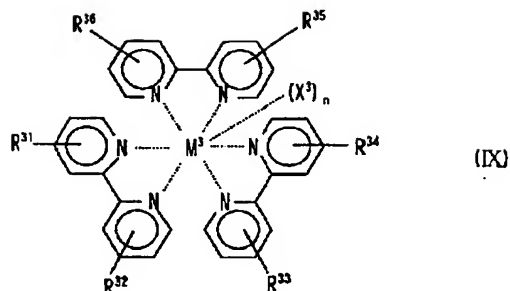
【化19】



【0033】前記式(VIII)中、M<sup>2</sup>は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。X<sup>2</sup>は、ハロゲン原子、-OH、-CN又は-SCNを表す。R<sup>21</sup>～R<sup>24</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>25</sup>、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、R<sup>21</sup>～R<sup>24</sup>の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>25</sup>又はピリジル基から選択される1つを表す。R<sup>25</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～4の基、脂肪族炭化水素、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0034】式(IX)

【化20】

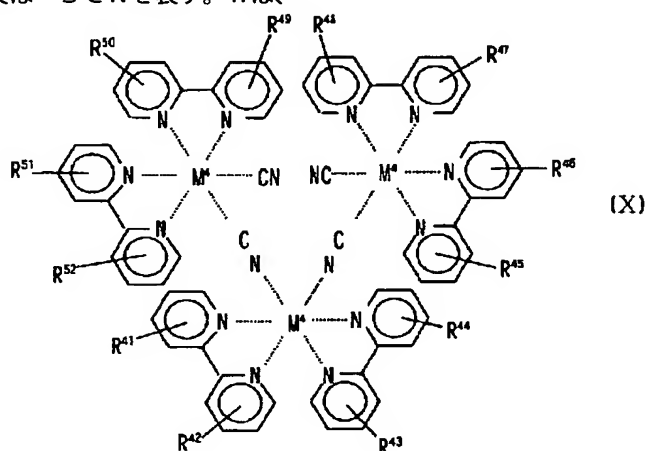


【0035】前記式(IX)中、 $M^3$  は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $X^3$  は、ハロゲン原子、 $-SO_4$ 、 $-ClO_4$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 $n$ は、

0、1又は2を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{37}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{31} \sim R^{36}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{37}$ 又はピリジル基から選択される1つを表す。 $R^{37}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0036】式(X)

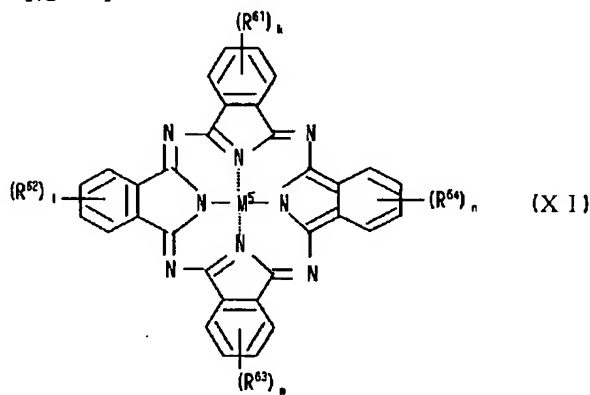
【化21】



【0037】前記式(X)中、 $M^4$  は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $R^{41} \sim R^{51}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{52}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{41} \sim R^{51}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{52}$ 又はピリジル基から選択される1つを表す。 $R^{52}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0038】式(XI)

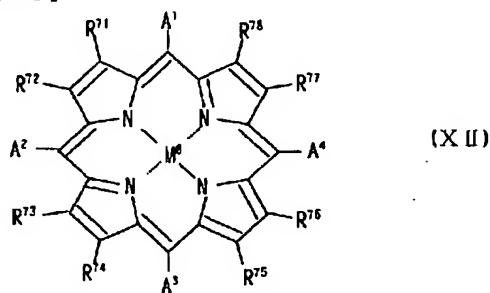
【化22】



【0039】前記式(XI)中、 $M^5$  は、 $H_2$ 、Mg、TiO、VO、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaOH、GaCl、InCl、又はSnOを表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{65}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{61} \sim R^{64}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 又は $-NHR^{65}$ から選択される1つを表す。 $R^{65}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は、1又は2を表す。

【0040】式(XII)

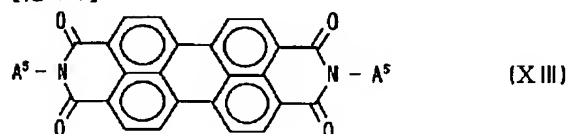
【化23】



【0041】前記式(XII)中、 $M^6$ は、 $H_2$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 又は $Pd$ を表す。 $R^{71} \sim R^{78}$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 $A^1 \sim A^4$ は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、かつこれらの少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{79}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ で置換されたフェニル基、又はピリジル基を表す。 $R^{79}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0042】式(XIII)

【化24】

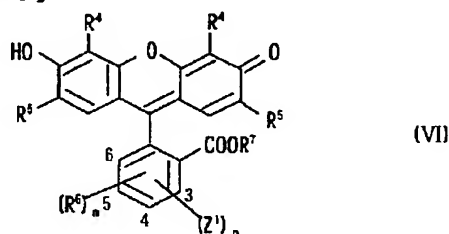


【0043】前記式(XIII)中、 $A^5$ は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基若しくは脂肪族炭化水素基、又はピリジル基を表す。 $R^{81}$ は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0044】前記式(VI)で表される化合物としては、以下に示す化合物(VI-1～31)が、前記式(VII)で表される化合物としては、以下に示す化合物(VII-1～12)が、前記式(VIII)で表される化合物としては、以下に示す化合物(VIII-1～13)が、前記式(IX)で表される化合物としては、以下に示す化合物(IX-1～11)が、前記式(X)で表される化合物としては、以下に示す化合物(X-1～4)が、前記式(XI)で表される化合物としては、以下に示す化合物(XI-1～15)が、前記式(XII)で表される化合物としては、以下に示す化合物(XII-1～6)が、前記式(XIII)で表される化合物としては、以下に示す化合物(XIII-1～19)が、それぞれ好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0045】式(VI)

【化25】



【0046】

【表1】

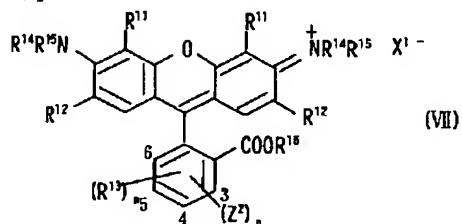
化合物No.	$R^4$	$R^5$	$R^6$	$R^7$	$Z^1$
VI-1	H	H	H	H	H
VI-2	H	Br	H	H	H
VI-3	Br	$NO_2$	H	H	H
VI-4	Br	Br	H	H	H
VI-5	I	I	H	H	H
VI-6	Br	Br	3', 4', 5', 6' - $Cl_4$	H	—
VI-7	I	I	3', 4', 5', 6' - $Cl_4$	H	—
VI-8	H	H	H	H	4' - $COOH$
VI-9	H	H	H	H	5' - $COOH$
VI-10	Br	Br	H	H	4' - $COOH$
VI-11	Br	Br	H	H	5' - $COOH$
VI-12	I	I	H	H	4' - $COOH$
VI-13	I	I	H	H	5' - $COOH$
VI-14	H	H	4' - $NO_2$	H	H
VI-15	H	H	5' - $NO_2$	H	H
VI-16	Br	Br	4' - $NO_2$	H	H
VI-17	Br	Br	5' - $NO_2$	H	H
VI-18	I	I	4' - $NO_2$	H	H
VI-19	I	I	5' - $NO_2$	H	H
VI-20	H	H	H	H	4' - $NH_2$

【0047】

【表2】

化合物 No.	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Z
VI-21	H	H	H	H	5'-NH <sub>2</sub>
VI-22	Br	Br	H	H	4'-NH <sub>2</sub>
VI-23	Br	Br	H	H	5'-NH <sub>2</sub>
VI-24	I	I	H	H	4'-NH <sub>2</sub>
VI-25	I	I	H	H	5'-NH <sub>2</sub>
VI-26	H	H	H	H	4'-OH
VI-27	H	H	H	H	5'-OH
VI-28	Br	Br	H	H	4'-OH
VI-29	Br	Br	H	H	5'-OH
VI-30	I	I	H	H	4'-OH
VI-31	I	I	H	H	5'-OH

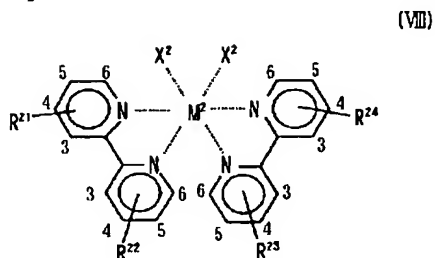
【0048】式(VII)  
【化26】



【0049】  
【表3】

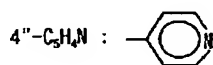
化合物 No.	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>16</sup>	Z <sup>2</sup>	X <sup>1</sup> -
VII-1	H	H	H	H	H	H	H	Cl <sup>-</sup>
VII-2	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
VII-3	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
VII-4	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Cl <sup>-</sup>
VII-5	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
VII-6	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	Cl <sup>-</sup>
VII-7	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl <sup>-</sup>
VII-8	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
VII-9	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4'-COOH	Cl <sup>-</sup>
VII-10	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5'-COOH	Cl <sup>-</sup>
VII-11	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4'-NH <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>
VII-12	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5'-NH <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>

【0050】式(VIII)  
【化27】



【0051】  
【表4】

化合物 No.	R <sup>21</sup> , R <sup>24</sup>	R <sup>22</sup> , R <sup>23</sup>	M <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
VIII-1	4' - COOH	4 - COOH	Fe	Cl
VIII-2	4' - COOH	4 - COOH	Fe	OH
VIII-3	4' - COOH	4 - COOH	Ru	Cl
VIII-4	5' - C OOH	5 - COOH	Ru	Br
VIII-5	4' - COOH	4 - COOH	Ru	OH
VIII-6	4' - COOH	4 - COOH	Ru	CN
VIII-7	4' - COOH	4 - COOH	Ru	SCN
VIII-8	4' - CH <sub>3</sub>	4 - COOH	Ru	SCN
VIII-9	H	4 - (4'' - C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)	Ru	SCN
VIII-10	4' - (4' - C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)	4 - (4'' - C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)	Ru	SCN
VIII-12	4' - COOH	4 - COOH	Os	Cl
VIII-13	4' - COOH	4 - COOH	Os	SCN

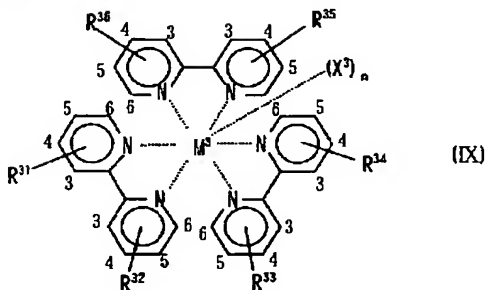


【0052】式(IX)

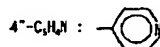
【化 2 8】

**【0 0 5 3】**

【表 5】

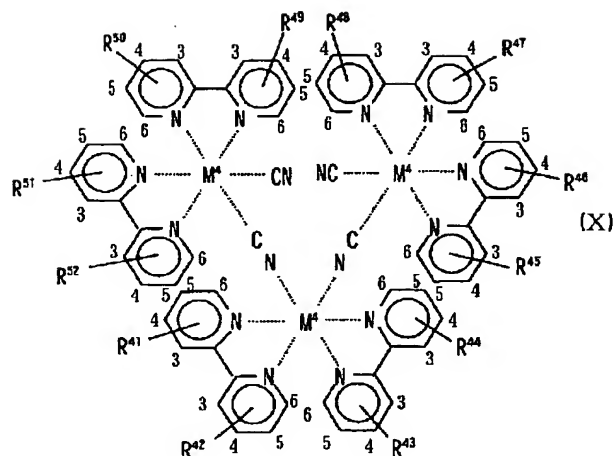


化合物 No.	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>16</sup>	MP	(X) <sub>1</sub>
IX-1	4-COOH	4'-COOH	H	H	H	H	Fe	Cl <sub>2</sub>
IX-2	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	H	H	Fe	Cl <sub>2</sub>
IX-3	3-COOH	3'-COOH	3-COOH	3'-COOH	3-COOH	3'-COOH	Ru	Cl <sub>2</sub>
IX-4	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Ru	(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
IX-5	4-COOH	4'-COOH	H	H	H	H	Ru	Cl <sub>2</sub>
IX-6	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	H	H	Ru	SO <sub>2</sub>
IX-7	4-COOH	4'-COOH	4-CH <sub>3</sub>	4'-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4'-CH <sub>3</sub>	Ru	Cl <sub>2</sub>
IX-8	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-CH <sub>3</sub>	4'-CH <sub>3</sub>	Ru	(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
IX-9	4-(4"-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N)	4'-(4"-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N)	H	H	H	H	Ru	Cl <sub>2</sub>
IX-10	4-COOH	4-COOH	H	H	H	H	Os	Cl <sub>2</sub>
IX-11	4-COOH	4-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Os	Cl <sub>2</sub>



【0054】式 (X)

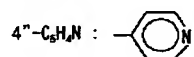
【化29】



【0055】

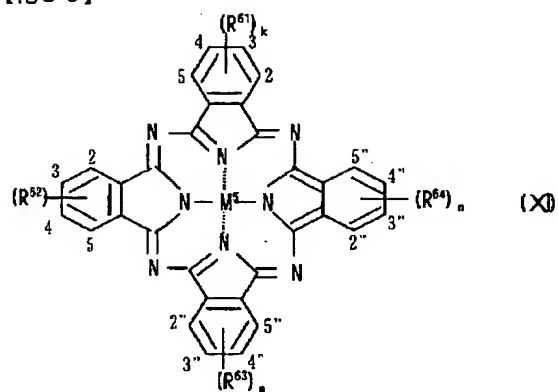
【表6】

化合物 No.	R <sup>41</sup> , R <sup>44</sup>	R <sup>42</sup> , R <sup>43</sup>	R <sup>45</sup> , R <sup>46</sup> , R <sup>47</sup> , R <sup>52</sup>	R <sup>48</sup> , R <sup>49</sup> , R <sup>50</sup> , R <sup>51</sup>	M <sup>*</sup>
X-1	4-COOH	4'-COOH	H	H	Ru
X-2	4-COOH	4'-COOH	4-CH <sub>3</sub>	4'-CH <sub>3</sub>	Ru
X-3	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Ru
X-4	4-(4''-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N)	4'-(4''-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N)	H	H	Ru



【0056】式 (XI)

【化30】



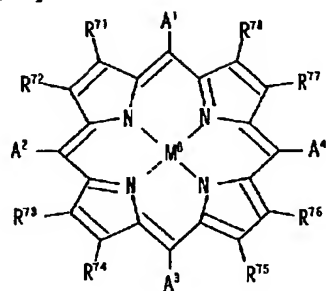
【0057】

【表7】

化合物 No.	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	M <sup>5</sup>
X I-1	4-NH <sub>2</sub>	4'-NH <sub>2</sub>	4''-NH <sub>2</sub>	4'''-NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
X I-2	4-NH <sub>2</sub>	4'-NH <sub>2</sub>	4''-NH <sub>2</sub>	4'''-NH <sub>2</sub>	Fe
X I-3	4-NH <sub>2</sub>	4'-NH <sub>2</sub>	4''-NH <sub>2</sub>	4'''-NH <sub>2</sub>	Co
X I-4	4-NH <sub>2</sub>	4'-NH <sub>2</sub>	4''-NH <sub>2</sub>	4'''-NH <sub>2</sub>	Ni
X I-5	4-NH <sub>2</sub>	4'-NH <sub>2</sub>	4''-NH <sub>2</sub>	4'''-NH <sub>2</sub>	Cu
X I-6	4-NH <sub>2</sub>	4'-NH <sub>2</sub>	4''-NH <sub>2</sub>	4'''-NH <sub>2</sub>	VO
X I-7	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	H <sub>2</sub>
X I-8	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	Fe
X I-9	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	Co
X I-10	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	Ni
X I-11	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	VO
X I-12	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	TiO
X I-13	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	CaOH
X I-14	3,4-(COOH) <sub>2</sub>	3',4'-(COOH) <sub>2</sub>	3'',4''-(COOH) <sub>2</sub>	3''',4'''-(COOH) <sub>2</sub>	Co
X I-15	3,4-(COOH) <sub>2</sub>	3',4'-(COOH) <sub>2</sub>	3'',4''-(COOH) <sub>2</sub>	3''',4'''-(COOH) <sub>2</sub>	Cu

【0058】式(XII)

【化31】



(XII)

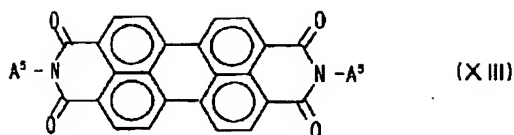
【0059】

【表8】

化合物 No.	R <sup>71</sup> ~R <sup>78</sup>	A <sub>1</sub> ~A <sub>4</sub>	M <sup>6</sup>
X II-1	H		H <sub>2</sub>
X II-2	H		Cu
X II-3	H		Co
X II-4	H		Ni
X II-5	H		H <sub>2</sub>
X II-6	H		H <sub>2</sub>

【0060】式(XIII)

【化32】



【0061】

【表9】

化合物No.	A <sup>1</sup>
X III-1	-CH <sub>2</sub> -COOH
X III-2	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH
X III-3	-CH(COOH)-CH <sub>3</sub>
X III-4	
X III-5	-CH <sub>2</sub> -
X III-6	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>
X III-7	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>
X III-8	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>
X III-9	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -NH <sub>2</sub>
X III-10	
X III-11	
X III-12	-CH <sub>2</sub> -

化合物No.	A <sup>1</sup>
X III-13	
X III-14	
X III-15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH
X III-16	
X III-17	
X III-18	-CH <sub>2</sub> -
X III-19	

【0062】（光半導体電極の作製）前記半導体の基材上に、該基材と反応する前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜を形成する工程は、例えば、前記式

（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の少なくとも1種を溶解した溶媒中に、前記半導体の基材を浸漬させることにより、行うことができる。

【0063】前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の少なくとも1種を溶解した溶媒中に、前記半導体の基材を浸漬させると、前記半導体の基材表面の活性基と、前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物における置換基である、-COY<sup>2</sup>、-NCO又は-Y<sup>3</sup>と、の反応による化学結合が形成される。その結果、該半導体の基材表面に、前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜が形成される。その後、該半導体の基材を適宜選択した溶媒で洗浄すると、前記化学吸着膜を除く余分な分子が除去される。

【0064】前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物を溶解するための溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、アセトン、シクロヘキサノ

ン等のケトン系溶媒、エタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒、又はこれらの混合溶媒などの各種有機溶媒が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0065】これらの中でも、前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物とそれ自体反応しないものが好ましく、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、あるいはハロゲン系溶媒等が好ましい。

【0066】前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の該溶媒中の濃度としては、通常1.0×10<sup>-4</sup>~1.0mol/l程度であるが、1.0×10<sup>-4</sup>~1.0×10<sup>-2</sup>mol/lが好ましい。

【0067】前記半導体の基材表面の活性基と、前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物における置換基である、-COY<sup>2</sup>、-NCO又は-Y<sup>3</sup>と、の反応は、室温又は前記溶媒の沸点以下の温度で行うことができ、その際、必要に応じて触媒として酸又は塩基等を適量加えてもよい。また、前記反応の前に前記半導体の基材に、予め、熱処理、酸処理、プラズマ処理、熱水処理、オゾン処理などを施し、該半導体の基材表面に活性層を導入しておくのもよい。

【0068】前記化学吸着膜上に、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る前記色素化合物の少なくとも1種による色素膜を形成する工程は、例えば、該色素化合物を、溶媒に溶解した溶液中に、前記化学吸着膜が表面に形成された基材を浸漬することにより、行うことが



できる。また、その際、触媒として酸性物質、縁規制物質、金属化合物等を適量加えてもよい。

【0069】前記化学吸着膜が表面に形成された基材を、前記色素化合物を触媒と共に溶媒に溶解した溶液中に浸漬させると、該化学吸着膜を介して前記半導体の基材表面に該色素化合物が反応し固定される。

【0070】前記式(VI)～(XIII)のいずれかで表される色素化合物を溶解する溶媒としては、例えば、トルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、エタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、又はこれらの混合溶媒など各種有機溶媒が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0071】これらの中でも、前記色素化合物に対し十分な溶解性を示すと共にそれ自体反応せず、かつ形成された化学吸着膜とそれ自体反応しないものが好ましく、トルエン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒などが好ましい。

【0072】前記半導体の基材表面への前記色素化合物の反応は、室温で行ってもよいが、必要に応じて溶媒の沸点以下の温度に加熱してもよい。

【0073】なお、前記溶液中における前記色素化合物の含有量としては、処理条件等に応じて適宜選択することができるが、前記溶媒100重量部に対し、通常0.01～1重量部程度である。

【0074】以上のようにして得られた本発明の光半導体電極は、以下の本発明の光電変換装置及び光電変換方法に好適に使用することができる。

【0075】(光電変換装置)本発明の光電変換装置は、電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなる。前記光電変換装置は、前記一対の電極と前記接続手段との外、目的に応じて適宜選択した機器等を備えていてもよい。

【0076】――一対の電極――

前記一対の電極における、一方は前記本発明の光半導体電極であり、他方は対向電極である。前記対向電極としては、電気化学的に安定なものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜公知のものから選択でき、例えば、白金、金、黒鉛等の板状電極、あるいはITOガラス、ネサガラス等の透明電極などから目的に応じて適宜選択することができる。

【0077】――接続手段――

前記接続手段としては、前記一対の電極を通電可能に接続し得る機能を有する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、それ自体公知のリード線、各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜、又は蒸着膜などが挙げられる。該接続手段は、前記一対の電極に通電可能に接続される。以上の本発明の光電変換装置は、以下の本発明の光電変換方法に好適に用いることができる。

【0078】(光電変換方法)本発明の光電変換方法は、互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる。前記一対の電極における、光を照射される方は前記本発明の光半導体電極であり、他方は前記対向電極である。該一対の電極を通電可能に接続するには前記接続手段を用いることができる。このため、前記互いに通電可能に接続された一対の電極としては、前記本発明の光電変換装置を用いることができる。

【0079】――電解質溶液――

前記電解質溶液としては、特に制限はなく適宜選択することができるが、例えば、塩化カリウム、塩化リチウム、炭酸カリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ類、硫酸、塩酸等の酸類、または、これらの混合物などの水溶液、あるいはアルコール、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒溶液、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、本発明においては、光電流特性の安定化を図る目的で、更にヨウ化カリウム、p-ベンゾキノン等の可逆的に酸化還元反応を生ずる化合物を前記電解質溶液に添加してもよい。

【0080】(光電変換反応)本発明の光電変換装置及び光電変換方法においては、以下のようにして光電変換反応を生じさせることができる。即ち、まず上述の一対の電極、即ち前記光半導体電極と前記対向電極とを前記電解質溶液中に浸漬する。次に、該光半導体電極に、300～650nmの波長域の単色光、該波長域におけるいずれかの帯域を包含する白色光又は多色光等を照射する。すると、該光半導体電極において光エネルギーが電気エネルギーに変換される。このとき、300～400nm未満の波長域の紫外光のみならず、400～650nmの波長域の可視光の光エネルギーまでも極めて効率よく電気エネルギーに変換される。

【0081】本発明においては、前記光半導体電極を用いることにより、酸化チタン等の金属酸化物単独では利用できない可視光までもが有効に利用でき、その結果、太陽光等の光の総合的な利用が可能となり、高い効率で太陽光等の光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。しかも、用いる前記光半導体電極においては、表面に前記色素化合物が強固に吸着し結合している

ため、容易に該光半導体電極から脱離しないので、該光半導体電極の特性は長期間安定して維持でき、常に効率よく光電変換反応を行うことができる。

#### 【0082】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0083】（実施例1）

##### 一光半導体電極の作製一

オルトチタン酸テトライソプロピル25mlを、脱イオン水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）との混合溶液中に、激しく攪拌しながら徐々に加えた。さらに攪拌を続けながら80℃に昇温し、同温度で8時間攪拌を続け、乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を得た。以上の操作は乾燥窒素気流下で行った。このコロイド溶液を30mmHgの減圧下30℃で粘性の液体が40ml残るまで濃縮した。こうして得た粘性の液体を、酸化チタンコロイド溶液とした。

【0084】前記酸化チタンコロイド溶液を、電極としてのITO／ガラス基材上にスピンコート法でコーティングし、500℃で1時間焼成した。この操作を3回繰り返し、厚みが約0.3μmの酸化チタン被覆層を該ITO／ガラス基材上に形成した。得られた酸化チタン被覆層の結晶構造をX線回折法により確認したところアナターズ型とルチル型との混合物であることが確認された。

【0085】前記酸化チタン被覆層が形成されたITO／ガラス基材を、n-ヘキサデカンと四塩化炭素との混合溶媒（体積比4：1）に、4-（プロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）を溶解した溶液（濃度：1×10<sup>-3</sup>mol/l）中に、2時間浸漬した後、n-ヘキサデカン及びアセトンで十分に洗浄し、窒素雰囲気下で30分間自然乾燥させた。その後、80℃で30分間加熱し、前記酸化チタン被覆層の表面に、4-（プロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）による化学吸着膜を形成した。なお、この際の反応を図1に示した。

【0086】該化学吸着膜の表面を、X線光電子分光装置（VG社製、ESCALAB-220i）を用いて観察した。X線光電子分光装置による測定結果を図2に示した。

【0087】次に、前記化学吸着膜が表面に形成されたITO／ガラス基材を、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）のジメチルホルムアミド溶液（濃度：5×10<sup>-4</sup>mol/l）に浸漬し、24時間、90℃で反応させた。その後、アセトン及びエタノールで十分に洗浄し、30分間自然乾燥させた。その結果、前記化学吸着膜上に、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）

ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）による色素膜が形成され、その表面は透明でかつ薄い紫色を呈していた。なお、この際の反応を図3に示した。

【0088】該色素膜の表面を、X線光電子分光装置（VG社製、ESCALAB-220i）を用いて観察した。X線光電子分光装置による測定結果を図4に示した。また、該色素膜の紫外線可視吸収スペクトルを測定したところ、図5に示すように、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）のエタノール溶液とほぼ同じスペクトル形状を示した。以上の結果より、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）分子が、4-（プロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）分子を介して前記酸化チタン被覆層上に固定されていることが確認された。

【0089】その後、以上により得たものを用い、その酸化チタン被覆層が形成されていないITO層部分の上にリード線7を接続し、基板端部及びリード線7の接続部をエポキシ樹脂で被覆し、図6に示すような光半導体電極を作製した。図6に示す光半導体電極1は、ガラス基材2上に、ITO層3、酸化チタン被覆層4、及び、4-（プロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）による化学吸着膜5、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）による色素膜6をこの順に積層してなり、これらの積層面の端部及びリード線8との接続部は固着剤7としてのエポキシ樹脂で被覆され、固着されている。

##### 【0090】一光電変換装置の作製一

図7に示すように、上記のように作製した光半導体電極1と、対向電極9として選択した白金電極と、参照電極10として選択した飽和カルメル電極とを透明なガラスセル13中の電解質溶液11に浸漬し、各々の電極を、接続手段としてリード線8を用いてポテンショスタット12に接続して、光電変換装置を作製した。前記電解質溶液11としては、0.1M硫酸ナトリウム／0.02Mヨウ化カリウム水溶液を用いた。なお、各々の電極にはリード線8が接続されており、通電可能になっている。リード線8は、ガラス管内に収容されている。また、この光電変換装置には、参照電極10として飽和カロメル電極が通電可能に装備されている。以上により光電変換装置を作製した。

##### 【0091】一光電変換反応一

以上により得られた光電変換装置において、前記光半導体電極の電位が前記参照電極に対して0Vになるように保持して白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000lux）又は550nmの単色光（1mW/cm<sup>2</sup>）を前記光半導体電極の裏側より照射した。この時

生じた光電変換反応による光電流の値をポテンシオスタットにより測定した。その測定結果を表10に示した。

【0092】(実施例2) 実施例1において、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表される化合物)を、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン(前記VI-8で表される化合物)に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0093】(実施例3) 実施例1において、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表される化合物)を、ローダミン6G(前記VII-7で表される化合物)に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0094】(実施例4) 実施例1において、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表される化合物)を、ビス(2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジクロリド(前記IX-5で表される化合物)に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0095】(実施例5) 実施例1において、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表される化合物)を、前記X-1で表わされる化合物のテトラ(n-ブチル)アンモニウム塩に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0096】(実施例6) 実施例1において、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表される化合物)を、(テトラカルボキシフタロシアナート)ニッケル(II)(前記XI-10で表される化合物)に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0097】(実施例7) 実施例1において、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表される化合物)を、meso-ポルフィリン-4, 4', 4'',

4'''-テトラ安息香酸(前記XII-1で表される化合物)に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0098】(実施例8) 実施例1において、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表される化合物)を、(4, 4', 4'', 4'''-テトラピリジル)-meso-ポルフィリン(前記XII-6で表される化合物)に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0099】(実施例9) 実施例1において、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表される化合物)を、N, N'-ビス(2'-カルボキシエチル)-3, 4, 9, 10-ペリレン-1, 8-テトラカルボン酸ジイミド(前記XIII-2で表される化合物)のテトラ(n-ブチル)アンモニウム塩に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0100】(実施例10) 実施例1において、4-(プロモメチル)ベンゾイルクロリド(前記I-48で表わされる化合物)を、イソシアン酸2-クロロエチル(前記II-1で表わされる化合物)に、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表わされる化合物)を、ローダミン6G(前記VII-7で表わされる化合物)に代えた外は、実施例1と同様にして光半導体電極および光電変換装置を作製し、光電流の値を測定した。その測定結果を表10に示した。

【0101】(実施例11) 実施例1において、4-(プロモメチル)ベンゾイルクロリド(前記I-48で表わされる化合物)を、イソシアン酸2-クロロエチル(前記II-1で表わされる化合物)に、ビス(2, 2-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)ジチオシアナート(前記VII-7で表わされる化合物)を、N, N'-ビス(6'-アミノヘキシル)-3, 4, 9, 10-ペリレン-1, 8-テトラカルボン酸ジイミド(前記XIII-8で表わされる化合物)に代えた外は、実施例1と同様にして光半導体電極および光電変換装置を作製し、光電流の値を測定した。その測定結果を表10に示した。

【0102】(比較例1) 実施例1において、4-(プロモメチル)ベンゾイルクロリド(前記I-48で表わされる化合物)を用いず、前記酸化チタン被覆層上に色素化合物を結合させなかった外は、実施例1と同様にし

て、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0103】（比較例2）実施例1において、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）による化学吸着膜を形成しなかった外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0104】（比較例3）実施例1において、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）を $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランに代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0105】

【表10】

	初 期		白色光連続照射（1h）後	
	白色光	550nm	白色光	550nm
実施例1	18.7 $\mu$ A	1.8 $\mu$ A	17.5 $\mu$ A	1.6 $\mu$ A
実施例2	13.1 $\mu$ A	1.1 $\mu$ A	11.7 $\mu$ A	1.0 $\mu$ A
実施例3	5.8 $\mu$ A	0.5 $\mu$ A	4.6 $\mu$ A	0.4 $\mu$ A
実施例4	10.7 $\mu$ A	0.9 $\mu$ A	9.1 $\mu$ A	0.7 $\mu$ A
実施例5	16.8 $\mu$ A	1.4 $\mu$ A	14.2 $\mu$ A	1.2 $\mu$ A
実施例6	3.3 $\mu$ A	0.3 $\mu$ A	2.8 $\mu$ A	0.3 $\mu$ A
実施例7	5.0 $\mu$ A	0.3 $\mu$ A	3.9 $\mu$ A	0.2 $\mu$ A
実施例8	4.3 $\mu$ A	0.3 $\mu$ A	3.1 $\mu$ A	0.2 $\mu$ A
実施例9	5.9 $\mu$ A	0.6 $\mu$ A	4.9 $\mu$ A	0.5 $\mu$ A
実施例10	5.1 $\mu$ A	0.4 $\mu$ A	4.0 $\mu$ A	0.4 $\mu$ A
実施例11	4.5 $\mu$ A	0.5 $\mu$ A	3.1 $\mu$ A	0.4 $\mu$ A
比較例1	3.0 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A	3.0 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A
比較例2	12.2 $\mu$ A	1.5 $\mu$ A	3.2 $\mu$ A	0.1 $\mu$ A
比較例3	5.2 $\mu$ A	0.4 $\mu$ A	1.1 $\mu$ A	0.1 $\mu$ A

【0106】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができる。また、本発明によると、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、低コストで実施し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、半導体の基材表面に化学吸着膜が形成された状態の一例を説明するための概念図である。

【図2】図2は、半導体の基材としてのITO/ガラス基材の表面に形成された酸化チタン被覆層上に、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリドを結合させた後の、当該半導体の基材表面のX線光電子スペクトルのデータである。

【図3】図3は、半導体の基材表面に化学吸着膜を介して色素化合物が固定された状態の一例を説明するための概念図である。

【図4】図4は、酸化チタン被覆層上に結合させた4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリドの表面に、更にビ

ス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアネート（前記VII-7で表される化合物）を結合させた、当該半導体の基材表面のX線光電子スペクトルのデータである。

【図5】図5は、実施例1における光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルのデータである。

【図6】図6は、実施例1における光半導体電極の断面概略説明図である。

【図7】図7は、実施例1における光電変換装置の概略説明図である。

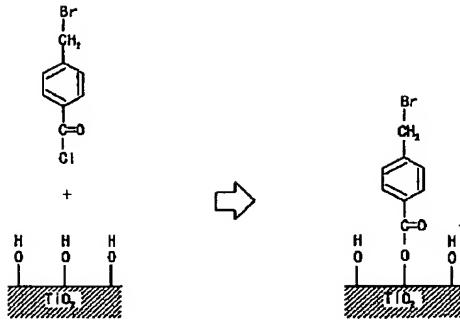
【符号の説明】

- 1 光半導体電極
- 2 ガラス基材
- 3 ITO層
- 4 酸化チタン被覆層
- 5 化学吸着膜
- 6 色素膜
- 7 固着剤
- 8 リード線
- 9 対向電極

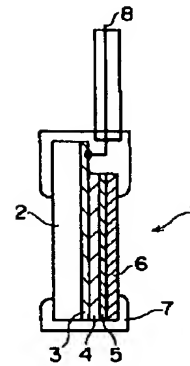
10 参照電極  
11 電解質溶液

12 ポテンシオスタット  
13 ガラスセル

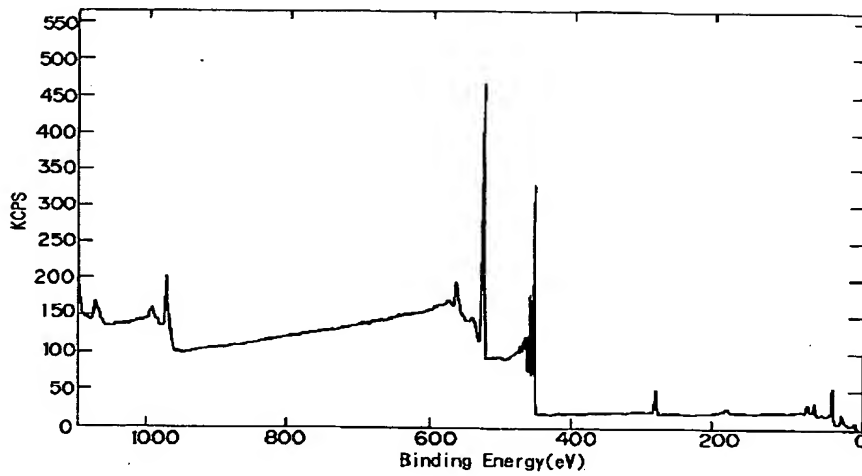
【図1】



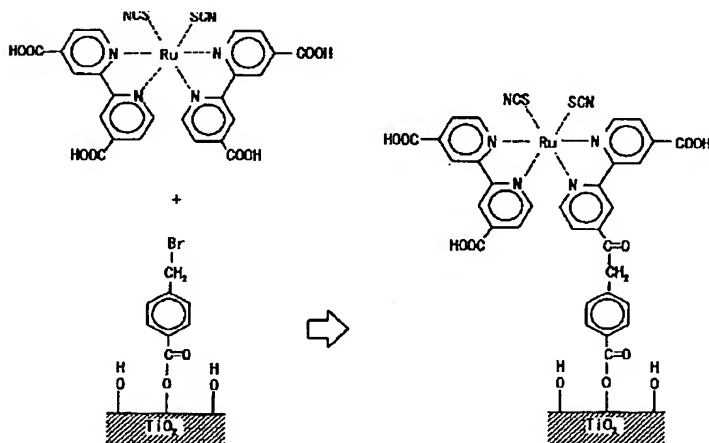
【図6】



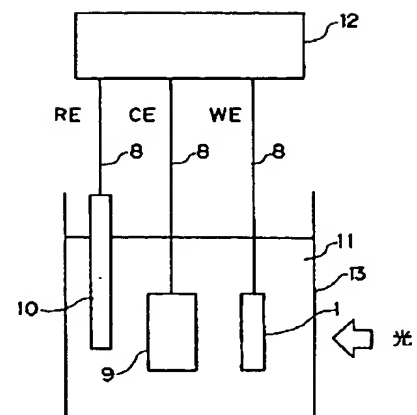
【図2】



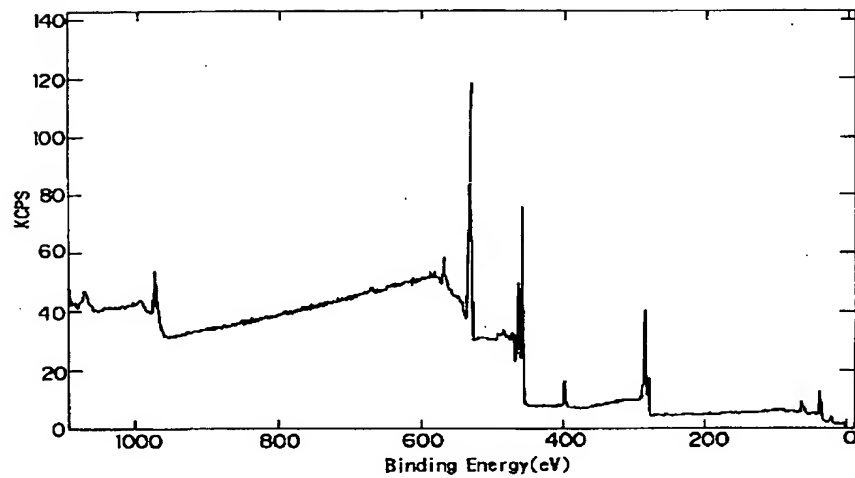
【図3】



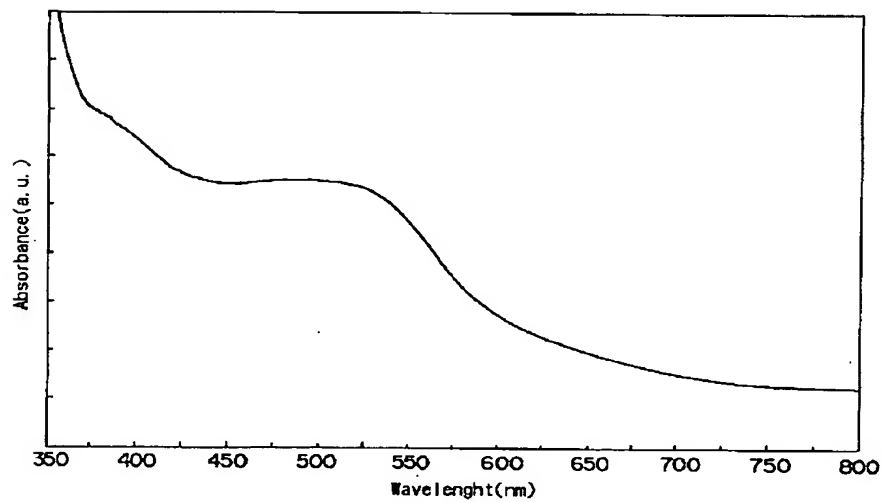
【図7】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 英一  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 小野 好之  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内  
Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS16 BB05 EE16 EE20  
HH00